



PCT WELTORGANISATION
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

WO 9604550A1

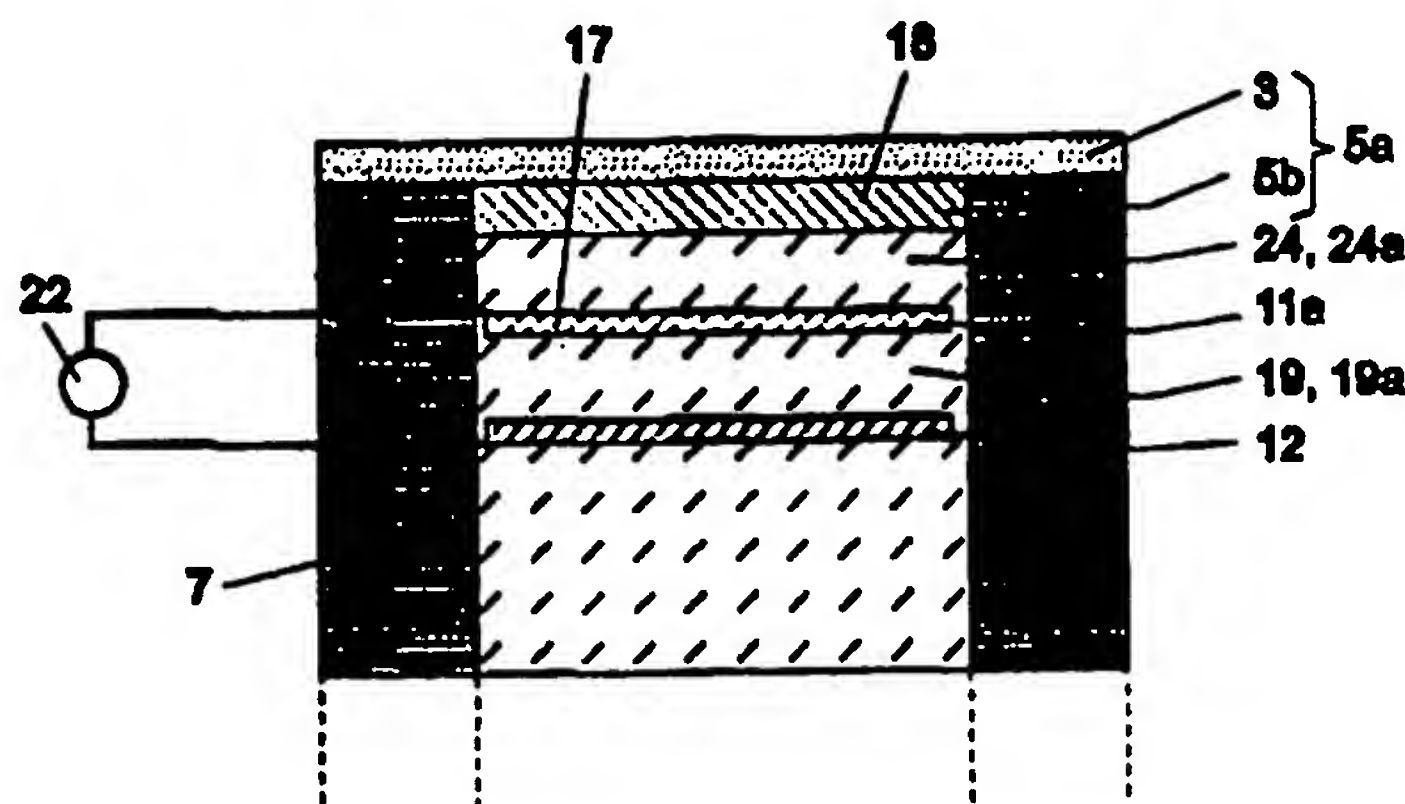
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 27/49, 33/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/04550 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Februar 1996 (15.02.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH95/00166 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juli 1995 (19.07.95) (30) Prioritätsdaten: 2416/94-0 2. August 1994 (02.08.94) CH (71)(72) Anmelder und Erfinder: HUGGENBERGER, Christian [CH/CH]; Zwischenbächen 20, CH-8048 Zürich (CH). (74) Anwalt: ABATRON-PATENTBÜRO AG; Altstetterstrasse 224, CH-8048 Zürich (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: DE, GB, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: **ELECTROCHEMICAL GAS SENSOR WITH REDUCED CROSS-SENSITIVITY**

(54) Bezeichnung: **ELEKTROCHEMISCHER GASSENSOR MIT REDUZierter QUEREMPfindlichkeit**

(57) Abstract

With the aid of a selective membrane (5a), a significant and lasting reduction in the cross-sensitivity of electrochemical gas sensors (7) to interfering gases (18) can be achieved by electrocatalytic means. A suitable catalyst (5b) is chosen to eliminate particular interfering gases (18) and applied to a gas-permeable membrane (8) in such a way that these gases are converted to products to which the measurement electrode (11a) reacts to a reduced degree or not at all, while the gas which is to be detected must not, if possible, being to react so that it can react fully at the measurement electrode (11a). Such selective membranes (5a) can advantageously be combined with membrane electrodes. Unlike conventional adsorption and chemical adsorption filters, the catalytically operating membranes (5a) remain permanently active and do not become depleted even with concentrations well above maximum workplace concentrations. Electrochemical gas sensors fitted with selective membranes (5a) of this type work with conventional evaluation electronics (in the simplest case with an ammeter (22) connected to the measurement electrode (11a) and to a counter-electrode (12)) and do not require complex electronic compensation systems.



(57) Zusammenfassung

Mit einer selektiven Membran (5a) kann die Querempfindlichkeit von elektrochemischen Gassensoren (7) auf Störgase (18) auf elektrokatalytischem Weg beträchtlich und dauernd vermindert werden. Zur Eliminierung bestimmter Störgase (18) wird ein entsprechender Katalysator (5b) auf einer gasdurchlässigen Membran (8) derart ausgewählt, dass diese in Produkte umgewandelt werden, auf die die Messelektrode (11a) vermindert oder gar nicht mehr anspricht, wobei aber das zu detektierende Gas (17) möglichst keine Reaktion eingehen soll, so dass es im vollen Umfang an der Messelektrode (11a) reagieren kann. Solche selektiven Membranen (5a) können vorteilhaft mit Membranelektroden kombiniert werden. Im Gegensatz zu herkömmlichen Adsorptions- und chemischen Absorptionsfiltern wirken die katalytisch arbeitenden Membranen (5a) dauernd und ohne Erschöpfung der Kapazität auch in Bereichen weit über den MAK-Werten. Mit solchen selektiven Membranen (5a) ausgerüstete elektrochemische Gassensoren arbeiten mit herkömmlicher Auswertelektronik (im einfachsten Fall mit einem an der Messelektrode (11a) und an einer Gegenelektrode (12a) angeschlossenen Amperemeter (22)) und benötigen keine aufwendige Kompensationselektronik.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

ELEKTROCHEMISCHER GASSENSOR MIT REDUZIERTER QUEREMPFINDLICHKEIT

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Gassensor, insbesondere für Kohlenmonoxid und Wasserstoff, mit reduzierter Querempfindlichkeit gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Zur Detektion von toxischen bzw. explosiven Gasen haben sich in vielen Anwendungen elektrochemische Gassensoren bewährt, deren Wirkungsweise auf einer direkten elektrochemischen Oxidation oder Reduktion des zu messenden Gases beruht. Der durch Gasdiffusion aufrechterhaltene Zellenstrom ist eine Funktion der Gaskonzentration und erweist sich innerhalb der Messbereichsgrenzen in guter Näherung als linear. Solche Gasmesszellen weisen aber in bezug auf bestimmte Störgase eine Querempfindlichkeit auf, was zu einer Verfälschung des Messwertes führen kann, vgl. z.B. W.Pauli, Chemie - Umwelt-Technik, 1988/89, 62.

Dem Stand der Technik entsprechend werden elektrochemische Gassensoren angeboten, die mit einer meist im Sensorgehäuse integrierten Filtereinheit zur Entfernung von Störgasen, wie H_2S , SO_2 , NO , NO_2 , ausgerüstet sind. Geeignete Filtermaterialien entfernen unerwünschte Gase durch Adsorption, Absorption oder Chemisorption. Der Nachteil solcher Filtereinheiten besteht darin, dass bei Dauerbelastung und höheren Störgaskonzentrationen deren Kapazität und somit Wirksamkeit mit der Zeit abnimmt, was bei integrierter Filtereinheit direkt die Einsatzspanne des Gassensors begrenzt, vgl. hierzu z.B. City Technology Ltd., London, Großbritannien, Product Data Handbook 1992, insbesondere S. 40, 66 - 68.

Die Filterkapazität hängt von der Art des Störgases ab. Im Falle von H_2S erschöpft sich die Kapazität bei Konzentrationen weit über dem MAK-Wert sehr leicht. Zudem

- 2 -

können interferierende Gase wie H_2 auf diesem Wege nicht ausgefiltert werden.

In speziellen Anwendungen, insbesondere bei Interferenz von H_2 , kann das Störsignal durch Kompensationsvorrichtungen vermindert oder eliminiert werden, vgl. z.B. EP 126 623 A2 und EP 127 387 A2.

Im einfachsten Fall besteht der elektrochemische Gassensor in einer 2-Elektrodenanordnung, wobei der Gaszutritt auch für die Gegenelektrode gewährleistet ist. Reagiert ein Gas an der Messelektrode unvollständig, kann es über einen partiell gasdurchlässigen Separator zur Gegenelektrode gelangen und dort ebenfalls reagieren. Dadurch erfolgt eine partielle Kompensation des Messstromes. Gase, die vollständig mit der Messelektrode reagieren, ergeben hingegen ein volles Messsignal. Auf ähnlichem Prinzip beruht die Wirkungsweise von Mehrelektrodensensoren mit Hilfs- und Referenzelektroden, die im Zusammenhang mit entsprechenden elektronischen Kompensationsschaltungen beschrieben werden. In EP 84935 B1 ist eine ähnliche Vorrichtung beschrieben zum getrennten Nachweis von CO neben H_2 , wobei die verschiedenen Ansprechzeiten der beiden Gase ausgenützt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen einfach aufgebauten Gassensor auf elektrochemischer Basis mit reduzierter Querempfindlichkeit zu schaffen, der über eine hohe Standzeit verfügen soll.

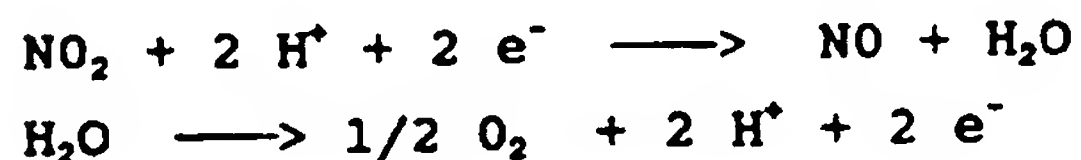
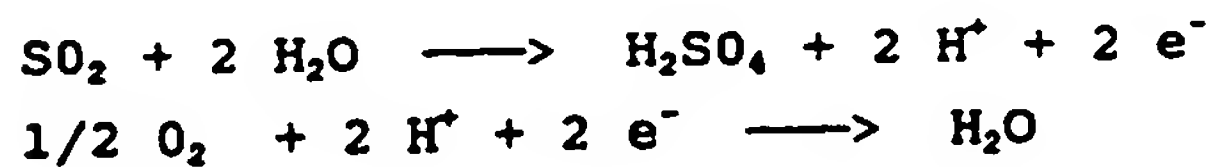
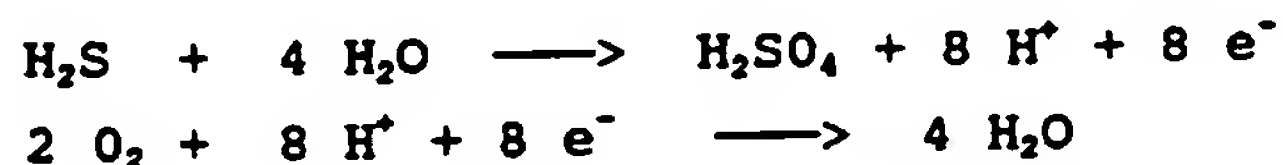
Die Aufgabe wird mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Mit der erfindungsgemässen selektiven Membran kann die Querempfindlichkeit elektrochemischer Gassensoren gegenüber störenden Gasen erheblich und dauernd vermindert werden. Die selektive Membran enthält einen mit Elektrolyt benetzten Katalysator, der hinsichtlich des Messgases elektro-

katalytisch möglichst inaktiv ist, jedoch hinsichtlich störender Gase elektrokatalytisch möglichst aktiv ist, so dass diese quantitativ in nicht mehr weiter störende oder weniger störende Produkte umgewandelt werden. Die mindestens eine poröse Katalysatorschicht der selektiven Membran besteht vorzugsweise aus mindestens einem feinkörnigen Edelmetall- sowie Polytetrafluorethen(PTFE)-Pulver. Als Edelmetalle kommen Palladium, Gold, Platin, Ruthenium, Iridium, Osmium und/oder Silber in Reinform, Legierung oder Gemisch in Frage. Vorzugsweise wird die poröse Katalysatorschicht auf eine poröse PTFE- Membran aufgebracht und mit dieser durch Pressen bzw. durch Sinterung bei einer Temperatur $T > 320^{\circ}\text{C}$ dauerhaft zur erfindungsgemässen selektiven Membran verbunden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird auf der selektiven Membran direkt eine poröse, partiell hydrophobe/hydrophile Zwischenschicht mit einer Messelektrode aufgebracht, was einen besonders kompakten Aufbau des Gassensors gestattet, der sich insbesondere zur Bestimmung von CO und H_2 eignet.

Die chemischen Reaktionen in der integrierten selektiven Membran können bei Anwesenheit der Störgase H_2S , SO_2 bzw. NO_2 und in Gegenwart eines in bezug auf diese Gase aktiven Edelmetallkatalysators wie Palladium oder Gold folgendermassen formuliert werden:



Die mit dem Elektrolyten benetzte Katalysatorschicht der selektiven Membran kann gewissermassen als inniger Verbund einer gleichartigen Arbeits- und Gegenelektrode ohne

- 4 -

elektrische Ableitungen nach aussen aufgefasst werden, wobei die Elektronen der Redox-Reaktionen anstatt über einen externen Leiter, intern in der Katalysatorschicht ausgetauscht werden. Im Falle von H_2S und SO_2 entsteht in der Reaktionsbilanz lediglich H_2SO_4 , also beispielsweise der Elektrolyt selber. Im Falle von NO_2 entsteht NO . Auf dieses ist eine CO-Messelektrode, basierend auf einem Platin-katalysator, weniger empfindlich, und es würde theoretisch ein Messstrom erwartet werden, der das Vorzeichen eines reduzierenden Gases aufweist. Gemessen wird ein schwaches Signal manchmal mit umgekehrtem Vorzeichen, was darauf hinweist, dass neben NO noch eine Restkonzentration von NO_2 , das ebenfalls an der Messelektrode reagiert, vorhanden ist.

Falls Palladium oder Gold als Katalysator in der selektiven Membran eingesetzt wird, wirkt dieses nicht in bezug auf CO, so dass das Messgas CO, ohne eine chemische Reaktion einzugehen, penetriert und zur Messelektrode gelangt, wo dessen Oxidation stattfindet. Bei niederohmig verbundener Mess- und Referenzelektrode lassen sich die Elektrodenreaktionen wie folgt formulieren:

Messelektrode: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Referenzelektrode: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Der erzeugte elektrische Strom kann mit einem zwischengeschalteten Amperemeter gemessen werden und ist eine Funktion der CO-Konzentration.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigt:

Fig. 1 einen Längsschnitt eines elektrochemischen Gassensors mit der erfindungsgemässen elektrokatalytisch selektiven Membran;

- 5 -

Fig. 2 einen Längsschnitt einer Kombination der erfindungsgemässen selektiven Membran mit einer Messelektrode zu einer selektiven Membranelektrode;

Fig. 3 eine Draufsicht einer kombinierten Referenz- und Gegen-Elektrode;

Fig. 4 einen Längsschnitt eines Gassensors mit einer erfindungsgemässen selektiven Membranelektrode; und

Fig. 5 einen Längsschnitt eines Gassensors mit einer erfindungsgemässen separaten selektiven Membran.

Fig. 1 zeigt schematisch die selektive Membran 5a und deren Anordnung in einer amperometrisch betriebenen elektrochemischen Messzelle 7, die zur Erläuterung des Prinzips der Einfachheit halber als 2-Elektroden-Zelle dargestellt ist. Die selektive Membran 5a enthält mindestens einen elektrisch leitenden, feinteiligen Katalysator 5b, der vorzugsweise vom Elektrolyt 19a der Messzelle 7 selber benetzt wird. Gasseitig ist die selektive Membran 5a vorzugsweise durch eine gasdurchlässige, poröse Membran 3 abgeschlossen, die eine Sperre für den Elektrolyt 19a der Messzelle 7 darstellt. Die selektive Membran 5a ist gegen die Messelektrode 11a durch einen dünnen, Elektrolyt 19a enthaltenden Spalt 24 getrennt. Mess- und Gegenelektrode 11a, 12 sind über inerte Kontaktdrähte mit einem Amperemeter 22 verbunden. Der Katalysator 5b der selektiven Membran 5a ist derart beschaffen, dass er hinsichtlich des zu detektierenden Gases (Messgases) elektrokatalytisch inaktiv ist, hingegen hinsichtlich störender anderer Gase 18 möglichst aktiv ist. In diesem Fall kann das Messgas 17 die poröse, selektive Membran 5a, ohne dort eine elektrochemische Reaktion einzugehen, passieren, um über den Spalt 24 zur Messelektrode 11a zu gelangen. Andererseits können andere Gaskomponenten 18, die in Abwesenheit der selektiven Membran 5a elektrokatalytisch an der Messelektrode 11a reagieren würden

- 6 -

und so einen Beitrag zum Messstrom ergeben würden, bereits vollständig in der selektiven Membran 5a abreagieren unter Bildung von Produkten, die von der Messelektrode 11a nicht mehr oder in reduziertem Umfang wahrgenommen werden. Je nachdem, ob ein Gas oxidiert oder reduziert wird, bildet sich in der selben selektiven Membran 5a in Balance die entsprechende Gegenreaktion aus unter internem Austausch von Elektronen. Im Falle einer Oxidation wird gleichzeitig Sauerstoff, der aus der Umgebung nachgeliefert wird, zu Wasser reduziert. Im Falle einer Reduktion eines Störgases 18 wird als Gegenreaktion in der selektiven Membran 5a Sauerstoff gebildet, der an die Umgebung abgegeben wird. Falls die Oxidations- bzw. Reduktionsprodukte der Störgase 18 hinsichtlich des Katalysators der Messelektrode 11a inert sind, wird der zwischen Mess- und Gegenelektrode 11a, 12 gemessene Strom allein durch das Messgas 17 erzeugt.

Die elektrokatalytisch selektive Membran 5a kann folgendermassen hergestellt werden: Als Unterlage dient vorzugsweise eine poröse PTFE-(Polytetrafluorethylen)-Membran 3. Auf diese kann eine poröse Katalysatorschicht 5b, die aus einem Gemisch von feinverteiltem Edelmetallkatalysator und PTFE-Pulver besteht, aufgebracht werden. Eine Fixierung kann durch Pressen oder durch Sinterung bei $T > 320^{\circ}\text{C}$ bewirkt werden. Es können auch Gemische von mehreren Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden oder die verschiedenen Katalysatoren mehrschichtig aufgebracht werden.

Als Spaltmaterial 24a zur Vermittlung des Elektrolyten 19a und zur räumlichen Abtrennung von der Messelektrode 11a kann ein hydrophiles dünnes Glasfaserfilter 10 verwendet werden. Besser ist es, eine partiell hydrophobe/hydrophile Membran einzusetzen, da hierdurch der Diffusionsfluss des Messgases 17 erhöht wird. Diese kann aus einer dünnen, porösen und gesinterten Membran aus feinverteiltem PTFE-Pulver einerseits und Quarzfeinstmehl oder amorphem SiO_2 -Pulver andererseits bestehen. Die hydrophile Komponente (z.B. Quarzfeinstmehl) bildet Pfade für den wässrigen Elektrolyt 19a, während die

hydrophobe, Komponente (PTFE) Pfade für das Messgas 17 bildet.

Für eine Vereinfachung der Sensormontage ist es zweckmässig, gemäss Fig. 2 die elektrokatalytisch selektive Membran 5a mit der Messelektrode zu kombinieren.

Eine solche selektive Membranelektrode 5 kann folgendermassen hergestellt werden: Als Unterlage dient eine poröse PTFE Membran 3. Auf diese wird eine poröse Katalysatorschicht 5b, bestehend aus einem Gemisch von feinverteiltem Edelmetall und PTFE-Pulver, aufgebracht. Die Schicht 5b wird mit einer porösen Zwischenschicht 23 bedeckt, die aus einem Gemisch von feinverteiltem PTFE-Pulver und Quarzfeinstmehl oder amorphem SiO_2 -Pulver besteht. Dann wird auf der Zwischenschicht 23 die poröse Messelektrode 11a aufgebracht, die aus einem Gemisch von feinverteiltem Edelmetall- und PTFE-Pulver besteht. Zur Fixierung können die Schichten nacheinander oder gleichzeitig gepresst werden bzw. nacheinander oder gleichzeitig bei $T > 320^\circ\text{C}$ gesintert werden.

Ein erfindungsgemässer Gassensor umfasst weiterhin folgende Einzelteile: Befestigungsschrauben 1, säurebeständige Kunststoff-O-Ringe 4, ungesinterte PTFE-Bänder 6, einen vorzugsweise aus Polycarbonat-Kunststoff gefertigten Zentralkörper 7a, Kontaktfedern 8, aus einer Folie, vorzugsweise der Stärke 0,025 mm geschnittene Platinbänder 9, Tampons aus Glasfaser-Filter-Material 10, eine teilweise mit einem Elektrolyten 19a gefüllte Elektrolytkammer 19 mit einer Öffnung 13 und einem Docht aus Glasfaserfiltermaterial 10a zur Vermittlung des Elektrolyten zu den Elektroden 11a, 11, 12, einen Deckel 14, vorzugsweise aus Polycarbonat-Kunststoff mit einem Loch für den Druckausgleich 20, Bohrung 15 mit Gewinde für Befestigungsschrauben 1, Druckausgleichsöffnung 20, vorzugsweise mit einem Durchmesser von ca. 0,5 mm und einer Kapillarlänge von ca. 5 mm.

Die Anwendungsbreite der erfindungsgemässen selektiven Membran 5a wird nachstehend anhand einiger Ausführungsbeispiele

demonstriert.

1. AUSFÜHRUNGSBEISPIEL: CO-SENSOR

Eine Membranelektrode 5 mit integrierter selektiver Membran 5a gemäss Fig. 2 wird folgendermassen hergestellt: Auf eine poröse PTFE-Membran 3 wird zunächst eine Katalysatorschicht 5b, die ein Gemisch von feinkörnigem Palladiumschwarz und PTFE-Pulver enthält, aufgebracht. Diese Schicht 5b wird vollständig bedeckt mit einer Zwischenschicht 23 aus Quarzfeinstmehl und PTFE-Pulver. Darüber wird eine weitere Schicht 11a, die eigentliche Messelektrode, aufgebracht, die aus einem Gemisch von feinkörnigem Platinschwarz und PTFE-Pulver besteht. Anschliessend wird die selektive Membranelektrode 5a in einem Ofen bei $T = 360^{\circ}\text{C}$ gesintert.

Eine Referenz- und Gegenelektrode 11, 12 gemäss Fig. 3 wird folgendermassen hergestellt: Auf einen Glasfaserrundfilter 10 wird eine durch einen Spalt 21 getrennte Katalysatorschicht, die ein Gemisch von Platinschwarz und PTFE-Pulver enthält, aufgebracht und anschliessend im Ofen bei $T \geq 360^{\circ}\text{C}$ gesintert. Durch den Spalt 21 wird die Elektrode in eine Referenz- und eine Gegenelektrode 11, 12 separiert.

Der Sensor wird gemäss Fig. 4 montiert, und die Gehäuseteile 2, 7a werden mit 6 Schrauben 1 fest verschraubt. Rückseitig wird die Elektrolytkammer 19 des Sensors mit 1,5 ml wässriger Schwefelsäure (30 Massen-%) befüllt und mit dem Deckel 14 verschraubt. Ein die Elektrolytkammer 19 auskleidender Docht 10a aus Glasfaserfiltermaterial steht durch die Öffnung 13 mit der Referenz- und Gegenelektrode 11, 12 in Kontakt zur Weitervermittlung des Elektrolyten an den Tampon 10 und die Elektroden 11, 12, 5. Die Referenz- und Gegenelektrode 11, 12 stehen in innigem Kontakt mit einer porösen PTFE-Membran 3, die stets für den Nachschub von Luftsauerstoff für die Gegenreaktion sorgt.

Für eine Vergleichsmessung der Querempfindlichkeiten wird zusätzlich ein konventioneller CO-Sensor hergestellt: Die Messelektrode ist eine konventionelle Membranelektrode 16a. Auf eine poröse PTFE-Membran 3 wird eine Schicht, die ein Gemisch von feinteiligem Platinschwarz und PTFE-Pulver enthält, aufgebracht und anschliessend im Ofen bei $T = 360^{\circ}\text{C}$ gesintert. Alle übrigen Vorgehensschritte sind die gleichen wie oben beschrieben.

2. AUSFÜHRUNGSBEISPIEL: CO-SENSOR

Hierfür wird eine Membranelektrode 5 mit integrierter selektiver Membran 5a gemäss Fig. 2 folgendermassen hergestellt: Auf eine poröse PTFE-Membran 3 wird eine Schicht 5b, die ein Gemisch von feinverteiltem Gold-Pulver und PTFE-Pulver enthält, aufgebracht. Zur Fixierung wird die Schicht 5b mit einer Handpresse verpresst. Auf eine poröse hydrophobe/hydrophile Membran 23, die aus einem gesinterten Gemisch von Quarzfeinstmehl und PTFE-Pulver gebildet wird, wird eine Schicht 11a, die eigentliche Messelektrode, aufgebracht, die aus einem Gemisch von feinverteiltem Platinschwarz und PTFE-Pulver besteht, und anschliessend bei $T = 360^{\circ}\text{C}$ gesintert. Darauf wird die Membran 11a mit einer Handpresse auf die oben beschriebene poröse PTFE-Membran 3 mit Schicht 5b verpresst.

Der Sensor wird, wie im 1. Beispiel beschrieben, hergestellt. Auch bei diesem Sensor wird gemäss Tab. 1 die Querempfindlichkeit gegenüber H_2S , SO_2 und NO_2 drastisch reduziert. Die Ansprechzeit und Ansprechempfindlichkeit gegenüber CO ist vergleichbar mit dem 1. Beispiel. Bei NO_2 wird im Gegensatz zum 1. Beispiel jedoch ein schwach positives Signal beobachtet.

3. AUSFÜHRUNGSBEISPIEL: H_2 -SENSOR

Auf eine analoge Weise, wie im 1. Beispiel beschrieben, wird

- 10 -

ein selektiver Sensor hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass die selektive Membran 5a Platinschwarz anstatt Palladiumschwarz enthält. Da Platinschwarz in bezug auf CO elektrokatalytisch wirksam ist, wird CO bereits in der selektiven Membran oxidiert. Hingegen reagiert H_2 gemäss Tab. 1 in der selektiven Membran 5a unvollständig, so dass ein relativ grosser Teil von der Messelektrode 11a wahrgenommen wird. Ein Sensor nach Beispiel 3 kann als H_2 -Sensor eingesetzt werden.

Durch Anlegen einer entsprechenden Bias-Spannung zwischen Mess- und Referenzelektrode 11a, 11 kann mit einem Sensor nach Beispiel 3 auch ein schwerer oxidierbares Messgas 17 detektiert werden. Die durch die Bias-Spannung normalerweise angehobene Querempfindlichkeit hinsichtlich der Störgase 18 kann bei Vorhandensein der selektiven Membran 5a drastisch reduziert werden.

4. AUSFÜHRUNGSBEISPIEL: CO-SENSOR

Hierfür wird eine separate selektive Membran 5a folgendermassen hergestellt: Auf eine poröse PTFE-Membran 3 wird eine Schicht 5b, die ein Gemisch von feinverteiltem Palladiumschwarz und PTFE-Pulver enthält, aufgebracht und anschliessend in einem Ofen bei $T = 360^\circ C$ gesintert.

Die Messelektrode 16a wird folgendermassen hergestellt: Auf eine poröse PTFE-Membran 3 wird eine Schicht 5b, die ein Gemisch von feinverteiltem Platinschwarz und PTFE-Pulver enthält, aufgebracht und anschliessend im Ofen bei $T = 360^\circ C$ gesintert. Die Gegenelektrode 12 wird folgendermassen hergestellt: Auf einen Glasfaserrundfilter 10 wird eine Schicht 5b, die ein Gemisch von feinverteiltem Platinschwarz und PTFE-Pulver enthält, aufgebracht und anschliessend im Ofen bei $T = 360^\circ C$ gesintert.

Mit der separaten selektiven Membran 5a und der Mess- und

- 11 -

Gegenelektrode 16a, 12 wird gemäss Fig. 5 ein 2-Elektrodensensor hergestellt. Als Separator zwischen der selektiven Membran 5a und der Messelektrode 16a wird ein dünner Glasfaserrundfilter 10 eingesetzt. Als Elektrolyt 19a wird 1,5 ml Schwefelsäure (30 Massen-%) eingefüllt.

Die Messung von CO und der Querempfindlichkeiten werden analog zum 1. Beispiel durchgeführt. Das Amperemeter 22 ist mit der Mess- und Gegenelektrode 11a, 12 verbunden. Wie Tab. 1 zu entnehmen ist, wird auch in diesem Ausführungsbeispiel die Querempfindlichkeit drastisch reduziert. Gegenüber dem 1. und 2. Beispiel ist aber hier die Ansprechzeit bezüglich CO deutlich langsamer.

Tab. 1: QUEREMPFINDLICHKEIT DER ERFINDUNGSGEMÄSSEN
GASSENSOREN

GASSENSOREN	MESS- bzw. STÖRGAS [Konzentration]				
	CO 200 ppm	H ₂ S 200 ppm	SO ₂ 200 ppm	NO ₂ ≈70 ppm	H ₂ 200 ppm
konventioneller CO-Sensor (nach 1. Beispiel)	5,1	8,2	2,1	-0,8	2,2
CO-Sensor (1. Beispiel)	3,9	0,1	0,3	-0,1	1,3
CO-Sensor (2. Beispiel)	3,9	0,1	0,0	0,1	3,7
H ₂ -Sensor (3. Beispiel)	0,4	0,0	0,0	0,0	0,8
CO-Sensor (4. Beispiel)	3,7	0,0	0,3	0,1	3,4

Gemäss Tab. 1 wird die Querempfindlichkeit der erfindungsgemässen Gassensoren mit integrierter selektiver Membran 5a gegenüber H_2S , SO_2 und NO_2 im Vergleich zum konventionellen CO-Sensor erheblich reduziert. Auch nach stundenlangem Begasen bleiben die Werte unverändert. Die Ansprechzeit und Ansprechempfindlichkeit gegenüber CO sind im übrigen vergleichbar mit denjenigen eines gebräuchlichen CO-Sensors.

Patentansprüche

1. Gassensor auf elektrochemischer Basis mit reduzierter Querempfindlichkeit, der mindestens eine Mess- (11a) und eine Gegenelektrode (12) in einer mit einem Elektrolyten (19a) gefüllten Messzelle (7), die zur Messprobe hin mit einer für das Messgas (17) permeablen Membran (3) abgeschlossen ist, sowie zwischen der Membran (3) und der Messelektrode (11a) mindestens eine für das Messgas (17) permeable selektive Membran (5a) umfasst, die mit dem Elektrolyten (19a) in Kontakt steht und gegenüber dem Messgas (17) elektrokatalytisch möglichst inaktiv, gegenüber etwaigen Störgasen (18) jedoch elektrokatalytisch möglichst aktiv ist, dadurch gekennzeichnet, dass die selektive Membran (5a) mindestens eine poröse Katalysatorschicht (5b), worin mindestens ein feinverteiltes, vom Elektrolyten (19a) benetztes Edelmetall enthalten ist, umfasst.
2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschicht (5b) aus einem Gemisch mindestens eines feinteiligen, pulverförmigen Edelmetalls mit Polytetrafluor-ethylen-(PTFE)-Pulver besteht.
3. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Katalysatorschicht (5b) Palladium, Gold, Platin, Ruthenium, Iridium, Osmium und/oder Silber in Reinform, Legierung oder Gemisch verwendet wird.
4. Gassensor nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Katalysatorschicht (5b) auf eine poröse Polytetrafluorethylen-Membran (3) aufgebracht und

- 14 -

mit dieser durch Pressen bzw. durch Sinterung bei $T > 320^{\circ}\text{C}$ dauerhaft zur selektiven Membran (5a) verbunden wird.

5. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Messelektrode (11a) und/oder die Gegenelektrode (12) und/oder eine zusätzliche Referenzelektrode (11) mindestens eine poröse, durch Pressung oder Sinterung verfestigte Katalysatorschicht, bestehend aus mindestens einem feinteiligem Edelmetall- sowie PTFE-Pulver, umfasst.
6. Gassensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Edelmetall-Pulver Platinschwarz eingesetzt wird.
7. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Spaltmaterial (24a) im Spalt (24) zwischen der selektiven Membran (5a) und der Messelektrode (11a) ein hydrophiler Glasfaserfilter (10) zur Vermittlung des Elektrolyten (19a) verwendet wird.
8. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Spaltmaterial (24a) eine poröse, partiell hydrophobe/hydrophile Zwischenschicht (23) eingesetzt wird.
9. Gassensor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die partiell hydrophobe/hydrophile Zwischenschicht (23) aus feinteiligem PTFE-Pulver und Quarzfeinstmehl oder amorphem SiO_2 -Pulver besteht.
10. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass die selektive Membran (5a) direkt mit der Zwischenschicht (23) bedeckt ist, wobei diese mit einer

- 15 -

porösen Messelektrode (11a), die aus einem Gemisch von feinteiligem Edelmetall- und PTFE-Pulver besteht, zwecks Ausbildung einer selektiven Membranelektrode (5) versehen ist.

11. Gassensor nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten (5a, 23, 11a) der selektiven Membranelektrode (5) zwecks Fixierung gleichzeitig oder nacheinander gepresst bzw. gleichzeitig oder nacheinander bei $T > 320^{\circ}\text{C}$ gesintert werden.
12. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine kombinierte Referenz- und Gegenelektrode (11, 12) vorgesehen ist, die durch Aufbringen eines durch einen Spalt (21) getrennten Gemisches aus feinkörnigem Platinschwarz und PTFE-Pulver auf ein Glasfaserfilter (10) und anschliessendes Sintern bei $T > 320^{\circ}\text{C}$ hergestellt wird.
13. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass er als 2-Elektrodensensor ausgebildet ist, der eine separate selektive Membran (5a), sowie eine Mess- und Gegenelektrode (11a, 12) umfasst, wobei die selektive Membran (5a) durch Aufbringen eines Gemisches aus feinverteiltem Palladiumschwarz sowie PTFE-Pulver auf eine poröse PTFE-Membran (3) und anschliessendes Sintern in einem Ofen bei $T > 320^{\circ}\text{C}$ hergestellt wird; wobei die Messelektrode (11a) durch Aufbringen eines Gemisches aus feinverteiltem Platinschwarz und PTFE-Pulver auf eine poröse PTFE-Membran (3) und anschliessendes Sintern in einem Ofen bei $T > 320^{\circ}\text{C}$ gefertigt wird; und wobei die Gegenelektrode (12) durch Aufbringen einer ein Gemisch von feinverteiltem Platinschwarz und PTFE-Pulver enthaltenden Schicht (5b) auf ein Glasfaserrundfilter (10) und anschliessendes Sintern bei $T > 320^{\circ}\text{C}$ hergestellt wird.

- 16 -

14. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Messzelle (7) gasseitig von einem Deckel (2) mit einer durchlässigen Membran (3), radial von einem zylindrischen Zentralkörper (7a) sowie rückseitig von einem mit einer Druckausgleichsöffnung (20) versehenen Deckel (14) begrenzt ist; dass Kontaktfedern (8), Platinbänder (9) und mit Elektrolyt (19a) getränkte Tampons aus Glasfaserfilter (10) sowie Dochte aus Glasfasermaterial (10a) in der Öffnung (13) der Elektrolytkammer (19) zwecks Kontaktierung der Elektroden (5, 16a, 11, 11a, 12) und dass O-Ringe (4) und Schrauben (1) für entsprechende Gewindebohrungen (15) zwecks Verschliessung der Messzelle (7) sowie Abschnitte aus ungesintertem PTFE-Band (6) zwecks Abdichtung der Messzelle (7) vorgesehen sind.
15. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt (19a) Schwefelsäure verwendet wird.
16. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 - 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt (19a) 30 massen-%ige Schwefelsäure eingesetzt wird.

1 / 3

Fig. 1

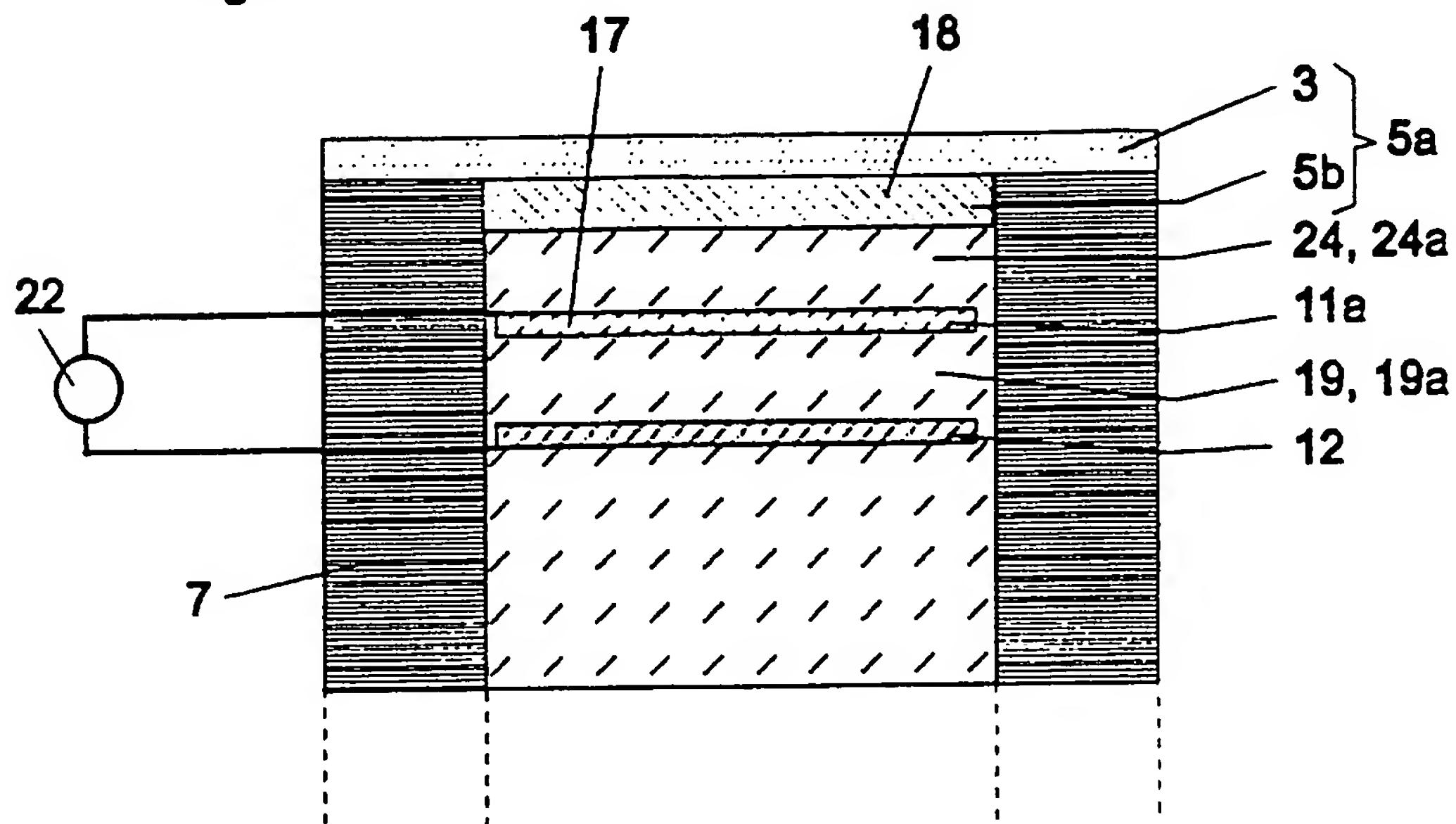


Fig. 2

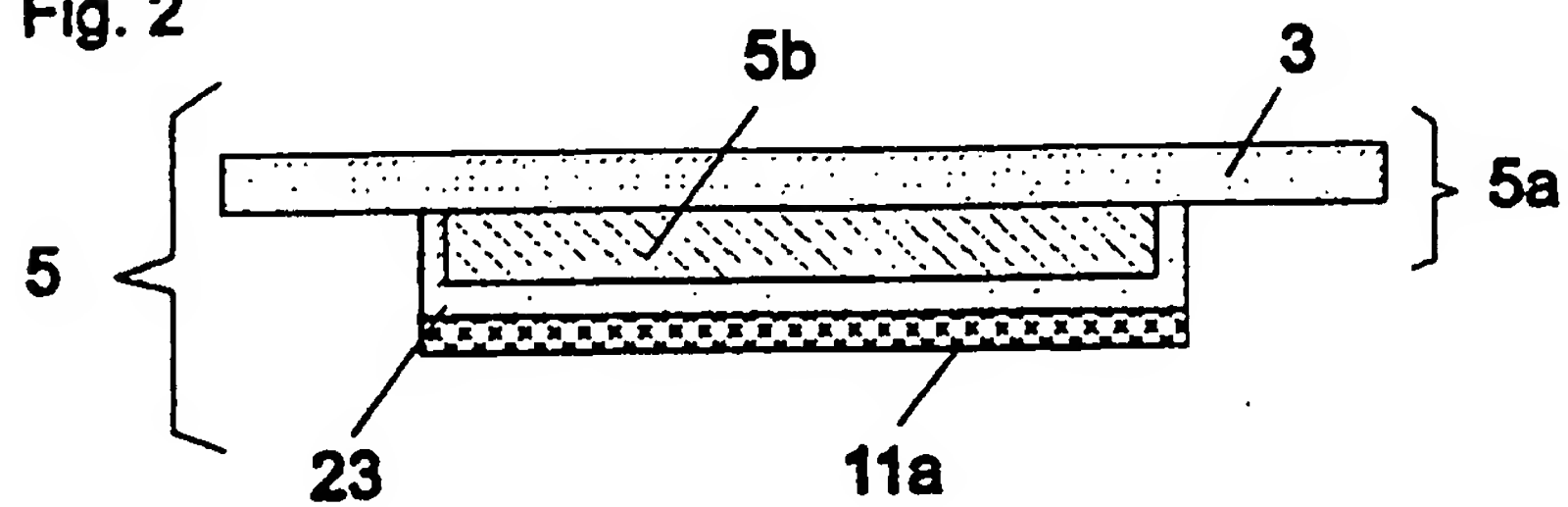
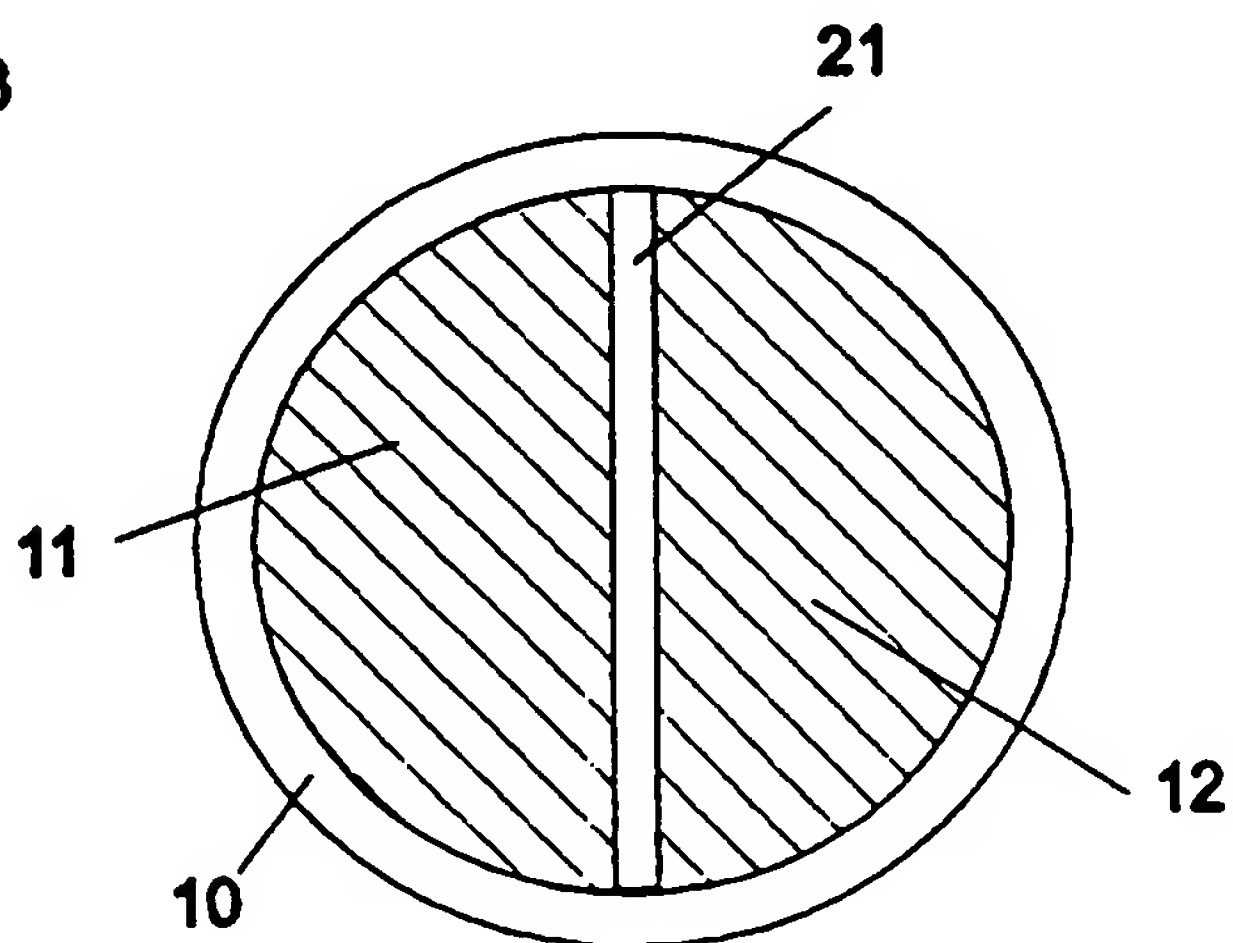
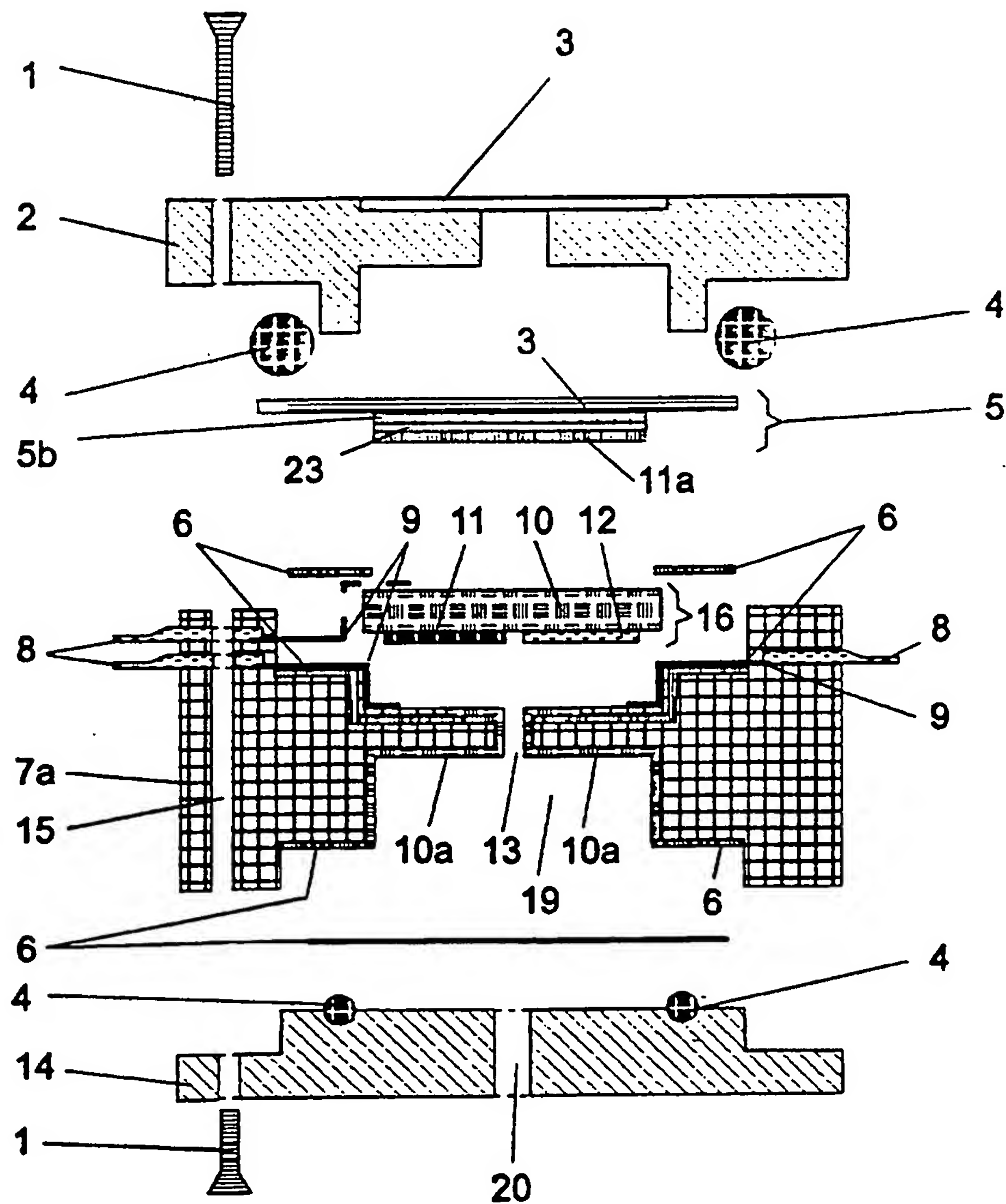


Fig. 3



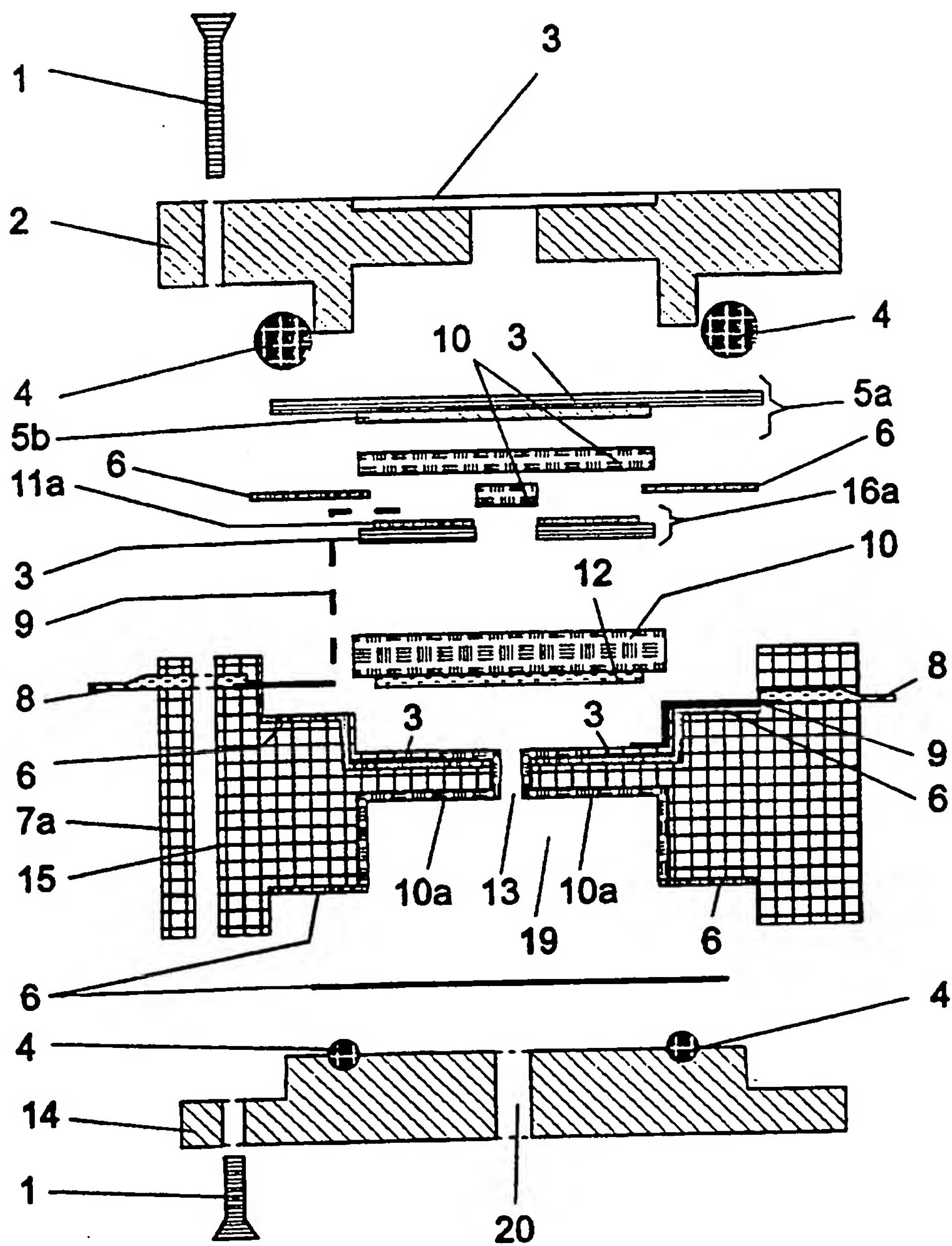
2 / 3

Fig. 4



3 / 3

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 95/00166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/49 G01N33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 299 779 (SRI INTERNATIONAL) 18 January 1989 see column 7, line 3 - line 23; figure 1 ---	1
Y	US,A,3 470 071 (M. A. VERTES) 30 September 1969 see column 3, line 1 - line 15 ---	1
A	DE,A,35 19 435 (SIEMENS A. G.) 11 December 1986 see page 8, line 20 - page 9, line 10; figure 2 ---	1
A	EP,A,0 064 337 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORP.) 10 November 1982 see abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 1995

Date of mailing of the international search report

11.10.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Duchatellier, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 95/00166

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 126 623 (CITY TECHNOLOGY LTD.) 28 November 1984 cited in the application ---	1
A	US,A,5 296 196 (S. TAKESHIMA) 22 March 1994 see abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/CH 95/00166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-299779	18-01-89	US-A- 4812221 AT-T- 124140 DE-D- 3854021 JP-A- 1088245	14-03-89 15-07-95 27-07-95 03-04-89
US-A-3470071	30-09-69	NONE	
DE-A-3519435	11-12-86	NONE	
EP-A-64337	10-11-82	GB-A,B 2097931 US-A- 4377446	10-11-82 22-03-83
EP-A-126623	28-11-84	DE-A- 3475567 EP-A- 0127387 US-A- 4587003	12-01-89 05-12-84 06-05-86
US-A-5296196	22-03-94	JP-A- 4248453	03-09-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/LH 95/00166

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G01N27/49 G01N33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 299 779 (SRI INTERNATIONAL) 18.Januar 1989 siehe Spalte 7, Zeile 3 - Zeile 23; Abbildung 1 ---	1
Y	US,A,3 470 071 (M. A. VERTES) 30.September 1969 siehe Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 15 ---	1
A	DE,A,35 19 435 (SIEMENS A. G.) 11.Dezember 1986 siehe Seite 8, Zeile 20 - Seite 9, Zeile 10; Abbildung 2 ---	1
A	EP,A,0 064 337 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORP.) 10.November 1982 siehe Zusammenfassung ---	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. 10. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Duchatellier, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatj = Aktenzeichen
PCT/LH 95/00166

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 126 623 (CITY TECHNOLOGY LTD.) 28.November 1984 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	US,A,5 296 196 (S. TAKESHIMA) 22.März 1994 siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen
PCT/CH 95/00166

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-299779	18-01-89	US-A- 4812221 AT-T- 124140 DE-D- 3854021 JP-A- 1088245	14-03-89 15-07-95 27-07-95 03-04-89
US-A-3470071	30-09-69	KEINE	
DE-A-3519435	11-12-86	KEINE	
EP-A-64337	10-11-82	GB-A, B 2097931 US-A- 4377446	10-11-82 22-03-83
EP-A-126623	28-11-84	DE-A- 3475567 EP-A- 0127387 US-A- 4587003	12-01-89 05-12-84 06-05-86
US-A-5296196	22-03-94	JP-A- 4248453	03-09-92

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.